

27

Corresponding to US 6,084,304

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

C07D249/20

## [12] 发明专利申请公开说明书

C09K 3/00 C08K 5/3475

C08F220/36 C08L 33/14

C09D133/14

[21] 申请号 98800615.4

[43]公开日 1999年8月25日

[11]公开号 CN 1226890A

[22]申请日 98.5.7 [21]申请号 98800615.4

[30]优先权

[32]97.5.8 [33]JP [31]118231/97

[86]国际申请 PCT/JP98/02030 98.5.7

[87]国际公布 WO98/50371 日 98.11.12

[85]进入国家阶段日期 99.1.8

[71]申请人 大塚化学株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 中野真司 大门惠美子 山本实

赤田充生

[74]专利代理机构 中科专利代理有限责任公司

代理人 汪惠民

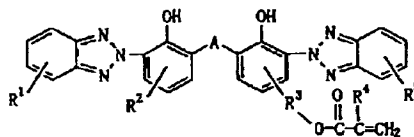
权利要求书 2 页 说明书 24 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 2,2'-双(6-苯并三唑基苯酚)化合物、由该化合物构成的紫外线吸收剂、含该化合物的共聚物及聚合物组合物

## [57]摘要

本发明提供一种2,2'-双(6-苯并三唑基苯酚)化合物是由下述通式所表示的:

式中:A表示亚甲基等,R<sup>1</sup>及R<sup>5</sup>表示氢原子、烷基等,R<sup>2</sup>表示氢原子等,R<sup>3</sup>表示亚烷基等,R<sup>4</sup>表示氢原子或甲基。该化合物可用作紫外线吸收剂,并且可与乙烯基系单体共聚合成为共聚物,含有这种共取物的组合物也可以用于作紫外线吸收剂。

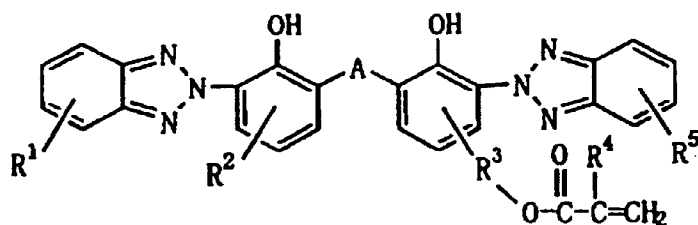


ISSN 1008-4274

# 权 利 要 求 书

1. 一种化合物，其特征在于是由下述通式所表示的 2,2'-双(6-苯并三唑基苯酚)化合物：

通式



式中：A 表示直接结合，或者表示亚甲基、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 基、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 基或 $-\text{C}(\text{HC}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)-$ 基； $\text{R}^1$ 及 $\text{R}^5$ 表示相同或不同的氢原子、 $\text{C}_1-\text{C}_4$ 的烷基、芳基、 $\text{C}_1-\text{C}_4$ 的烷氧基或者卤原子； $\text{R}^2$ 表示氢原子或者 $\text{C}_1-\text{C}_8$ 的烷基； $\text{R}^3$ 表示直接结合或者 $\text{C}_1-\text{C}_6$ 的直链或支链亚烷基； $\text{R}^4$ 表示氢原子或甲基。

2. 一种共聚物，其特征于是含有以权利要求 1 所述的 2,2'-双(6-苯并三唑基苯酚)化合物构成的。

3. 一种共聚物，其特征于是含有以权利要求 1 所述的 2,2'-双(6-苯并三唑基苯酚)化合物作共聚成分含有 0.01—70 重量%，且重量平均分子量为 2000—1000000 的共聚物。

4. 根据权利要求 3 所述的共聚物，其特征于是由权利要求 1 所述的 2,2'-双(6-苯并三唑基苯酚)化合物和乙烯基系单体构成，以 2,2'-双(6-苯并三唑基苯酚)化合物作共聚成分含有有 0.01—70 重量%，且重量平均分子量为 2000—1000000 的共聚物。

5. 根据权利要求 3 所述的共聚物，其特征于是由权利要求 1 所述的 2,2'-双(6-苯并三唑基苯酚)化合物和乙烯基系单体构成，含有以 2,2'-双(6-苯并三唑基苯酚)化合物作共聚成分为 0.01—30 重量%，且重量平均分子量为 2000—1000000 的共聚物。



6. 根据权利要求 3 所述的共聚物, 其特征在于是由权利要求 1 所述的 2,2 - 双(6-苯并三唑基苯酚)化合物和乙烯基系单体构成, 含有以 2,2 - 双(6-苯并三唑基苯酚)化合物作共聚成分为 0.05—70 重量%, 且重量平均分子量为 2000—1000000 的共聚物。

7. 根据权利要求 4、5 或 6 所述的共聚物, 其特征在于乙烯基系单体为至少从由苯乙烯、甲基苯乙烯、丙烯酸酯、异丁烯酸酯、丙烯酰胺、丙烯腈、异丁烯腈、醋酸乙烯、偏氯乙烯、氯乙烯、乙烯、丙烯、丁二烯、异戊二烯、辛烯、癸烯及十二烯构成的系列中选择一种。

8. 一种聚合物组合物, 其特征在于含有权利要求 4、5、6 或 7 所述的共聚物构成。

9. 一种涂料组合物, 其特征在于含有权利要求 4、5、6 或 7 所述的共聚物构成。



## 说 明 书

---

2, 2' - 双 (6 - 苯并三唑基苯酚) 化合物、由该化合物构成的  
紫外线吸收剂、含该化合物的共聚物及聚合物组合物

本发明涉及 2, 2' - 双 (6 - 苯并三唑基苯酚) 化合物、由该化合物构成的紫外线吸收剂、含该化合物的共聚物及聚合物组合物。

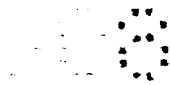
在众多的紫外线吸收剂中，由于苯并三唑系紫外线吸收剂对可见光透明，因此无论在用量及用途方面都是最广泛地被使用。然而，至今公知的紫外线吸收剂还有很多尚未解决的问题。换句话说，对于苯并三唑系紫外线吸收剂具有下述缺点。

(1) 因其为低分子量故蒸气压高，在与树脂混合进行成形加工时，由于挥发成品率降低，引起模具或作业环境的污染，而且，经过一段时间从所得到的成形体或涂膜的表面低分子化合物向外部析出，制品的外观受损，在使用环境中由于含有雨或洗涤剂的水溶解析出，经长时期的制品不能保持紫外线吸收性。

(2) 苯并三唑系化合物具有与种类广泛的金属离子反应的其本来的性质 (金属离子性)，因此，与金属离子一起容易形成螯合物，其结果，产生颜色，不仅显著地损失对本来的可见光的透明性，而且失去了作为紫外线吸收剂的性能。

因此，为了改善上述 (1) 及 (2) 的缺点，即挥发性、溶解性、金属离子性等，通常可以采用在紫外线吸收剂的分子内，尤其苯酚的羟基所取代的相邻碳原子上导入体积大的取代基的方法。

然而，在此所导入的体积大的取代基通常是叔丁基、叔辛基及二甲基苄基，以这种没有紫外线吸收能力的取代基的导入，仅增加紫外线吸收剂的分子量，而分子吸光系数降低，其结果造成使每一分子的紫外线吸收能力变低的问题。



另外，作为体积大的取代基，也有报导导入2-羟苯基、苯并三唑基的实例（特开昭49-61071号公报，特公昭55-39180号公报等）。

可是，这些公报所公开的化合物，其改善挥发性及溶解析出性的效果尚不充分，而且，对于耐金属离子性尚未见报导。

另外，在特开昭60-38411号公报中报导了，在紫外线吸收剂的分子内导入聚合性不饱和基（ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^a)\text{COO}(\text{R}^b)-$ ），式中 $\text{R}^a$ 为氢原子或甲基， $\text{R}^b$ 为直链或支链的 $\text{C}_2-\text{C}_{10}$ 的亚烷基，谋求改善将该紫外线吸收剂成共聚物的挥发性及溶解析出性。

但是，该公报所报导的聚合性紫外线吸收剂，其自身的紫外线吸收能力并不充分，而且，由于其自身的挥发性高，例如，在挤压机或混练成形机中进行接枝聚合反应时具有所谓的挥发的缺点。

因此，能克服至今的紫外线吸收剂的缺点，即在聚合反应时或成形时没有挥发性及溶解析出性，在耐碱性、耐热性及耐金属离子性方面优良的同时，紫外线吸收能力高的紫外线吸收剂还没被发现，人们希望能得到具备这些性质的紫外线吸收剂。

本发明的目的之一是克服上述现有技术所存在的众多问题，提供一处在高温加工时不挥发，从成型体表面不析出到外部，具有高度的长期耐风化性及耐热性、另外，即使在碱或金属离子存在的环境中也不着色，并且，分子吸光系数大紫外线吸收性能优良的新2,2'-双（6-苯并三唑基苯酚）化合物。

本发明的另一目的是提供一种克服现在的紫外线吸收剂的缺点，即在聚合反应时或者成形时没有挥发及溶解析出性，在耐碱性、耐热性及耐金属离子方面优良，同时紫外线吸收能力高的紫外线吸收剂。

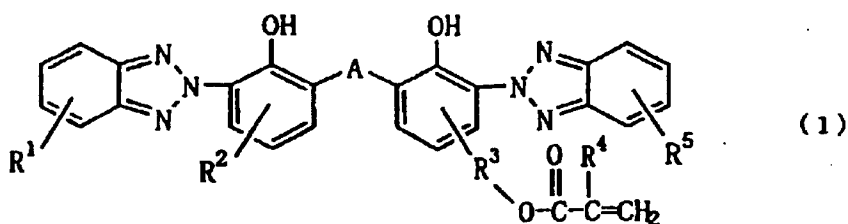
本发明的目的之三是提供一种含有上述2,2'-双（6-苯并三唑基苯酚）化合物为共聚成分的共聚物。

本发明的目的之四是提供一种含有上述2,2'-双（6-苯并三唑基苯酚）化合物共聚物的聚合物组合物。

关于本发明的其他特征将在下面的叙述中给予说明。

按本发明，提供一种用通式表示的2,2'-双（6-苯并三唑基苯酚）化合物：

通式



式中：A表示直接结合，或者表示亚甲基、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 基、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 基或 $-\text{C}(\text{HC}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)-$ 基； $\text{R}^1$ 及 $\text{R}^5$ 表示相同或不同的氢原子、 $\text{C}_1-\text{C}_4$ 的烷基、芳基、 $\text{C}_1-\text{C}_4$ 的烷氧基或者卤原子； $\text{R}^2$ 表示氢原子或者 $\text{C}_1-\text{C}_6$ 的烷基； $\text{R}^3$ 表示直接结合或者 $\text{C}_1-\text{C}_6$ 的直链或支链亚烷基； $\text{R}^4$ 表示氢原子或甲基。

通式(1)的2,2'-双(6-苯并三唑基苯酚)化合物是文献中未有报导的新化合物。

本发明的2,2'-双(6-苯并三唑基苯酚)化合物由于分子吸光系数大具有极好的紫外线吸收性能，蒸气压显著的低，且热稳定性高，因具有优越的耐碱性及耐金属离子性，所以，可用于作紫外线吸收剂。

本发明的化合物在苯酚的羟基所取代的碳相邻的碳上进一步导入一个分子的紫外线吸收基，该化合物即使在碱金属离子、钙等碱土金属离子及铁、铜等金属离子存在的环境中也不形成螯合物，不能着色。

另外，在本发明化合物苯酚的羟基取代的碳相邻的碳上的取代基不是叔丁基、叔辛基、二甲基苄基等单位体积大的取代基，而是紫外线吸收基，因此，分子吸光系数大，具有极优良的紫外线吸收性能。

按本发明可提供一种由上述通式(1)的2,2'-双(6-苯并三唑基苯酚)化合物构成的紫外线的吸收剂。

本发明的上述通式(1)的2,2'-双(6-苯并三唑基苯酚)化合物的特征是在分子内具有反应性高的加成聚合性基团。因此，可单独聚合本发明化合物或者使本发明化合物与加成聚合性单体共聚合，能以任意比例在所得到的聚合物的侧链上导入紫外线吸收基。

按本发明可提供一种含有以通式(1)的2,2'-双(6-苯并三唑基苯酚)化合物为共聚成分,且为0.01—70重量%,重量平均分子量为2000—1000000的共聚物。

按本发明可提供一种含有以通式(1)的2,2'-双(6-苯并三唑基苯酚)化合物和乙烯基系单体构成的,以2,2'-双(6-苯并三唑基苯酚)为共聚成分,且含有0.01—70重量%,重量平均分子量为2000—1000000的共聚物。

本发明理想的共聚物由通式(1)的2,2'-双(6-苯并三唑基苯酚)化合物与乙烯基系单体构成的,以2,2'-双(6-苯并三唑基苯酚)化合物为共聚成分,且含有0.01—30重量%,重量平均分子量为2000—1000000的共聚物,以及由通式(1)的2,2'-双(6-苯并三唑基苯酚)化合物与乙烯基系单体构成的,以2,2'-双(6-苯并三唑基苯酚)化合物为共聚成分,且含有0.05—70重量%,重量平均分子量为2000—1000000的共聚物。

本发明的紫外线吸收性的聚合物,其蒸气压极低,通过成形加工时不蒸发散失,不失去紫外线吸收性能。并且,由于从由聚合物构成的成形体的紫外线吸收剂的本发明的化合物不析出到外部,因此,在制品中能保持长时期的充分的耐风化性,其结果能得到长时期的优良的紫外线吸收性。由于本发明的化合物蒸气压极低,分解温度也高,因此,即使供在高温聚合的情况下,反应时也不引起蒸散及分散,能以任意的分子量制备收率极好的紫外线吸收性聚合物。

另外,按本发明可提供含有上述共聚物的聚合物组合物,尤其是含有上述共聚物涂料组合物。

在上述通式(1)中,作为 $C_1$ — $C_4$ 的烷基可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等。

作为芳基可列举苯基、萘基等,在苯环上也可以取代 $C_1$ — $C_4$ 的烷基、 $C_1$ — $C_4$ 的烷氧基、卤原子等取代基。

作为 $C_1$ — $C_4$ 的烷氧基可列举甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基等。

作为卤原子可列举氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

作为C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>的烷基，可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、叔辛基等。

作为C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>的直链或支链的亚烷基可列举亚甲基、亚乙基、三亚甲基、乙—甲基三亚甲基基、2，—2—二甲基三亚甲基、1—甲基三亚甲基、甲基亚甲基、乙基亚甲基、四亚甲基、戊亚甲基、己亚甲基等。

若表示，以通式(1)所示的本发明的2,2'—双(6—苯并三唑基苯酚)化合物的具体的实例可列举如下化合物：

6—(2H—苯并三唑—2—基)—4—异丁烯酰基羟乙基—2—〔3'—(2H—苯并三唑—2—基)—2'—羟基苯基〕甲基苯酚，

6—(2H—苯并三唑—2—基)—4—丙烯酰基羟乙基—2—〔3'—(2H—苯并三唑—2—基)—2'—羟基苯基〕甲基苯酚，

6—(2H—苯并三唑—2—基)—4—异丁烯酰基羟乙基—2—〔3'—(2H—苯并三唑—2—基)—2'—羟基—5'—甲基苯基〕甲基苯酚，

6—(2H—苯并三唑—2—基)—4—异丁烯酰基羟乙基—2—〔3'—(2H—苯并三唑—2—基)—2'—羟基—5'—甲基苯基〕— $\alpha$ —甲基甲苯酚，

6—(2H—苯并三唑—2—基)—4—异丁烯酰基羟乙基—2—〔3'—(2H—苯并三唑—2—基)—2'—羟基—5'—甲基苯基〕— $\alpha$ ， $\alpha$ —二甲基甲苯酚，

6—(2H—苯并三唑—2—基)—4—异丁烯酰基羟乙基—2—〔3'—(2H—苯并三唑—2—基)—2'—羟基—5'—甲基苯基〕— $\alpha$ —乙基— $\alpha$ —甲基甲苯酚，

6—(5—氯—2H—苯并三唑—2—基)—4—异丁烯酰基羟乙基—2—〔3'—(2H—苯并三唑—2—基)—2'—羟基—5'—甲基苯基〕甲苯酚，

6—(2H—苯并三唑—2—基)—4—异丁烯酰基羟乙基—2—〔3'—(5—氯—2H—苯并三唑—2—基)—2'—羟基—5'—甲基苯基〕甲苯酚，

6—(2H—苯并三唑—2—基)—4—丙烯酰基羟乙基—2—〔3'—(2H—苯并三唑—2—基)—2'—羟基—5'—甲基苯基〕甲苯酚，

6—(2H—苯并三唑—2—基)—4—丙烯酰基羟乙基—2—〔3'—(2H—苯并三唑—2—基)—2'—羟基—5'—甲基苯基〕— $\alpha$ —甲基甲苯酚，



6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-丙烯酰基羟乙基-2-[3'-(2H-苯并三唑-2-基)-2'-羟基-5'-甲基苯基]- $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基甲苯酚,

6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-异丁烯酰基羟丙基-2-[3'-(2H-苯并三唑-2-基)-2'-羟基-5'-甲基苯基]- $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基甲苯酚,

6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-丙烯酰基羟丙基-2-[3'-(2H-苯并三唑-2-基)-2'-羟基-5'-甲基苯基]甲苯酚,

6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-异丁烯酰基羟乙基-2-[3'-(2H-苯并三唑-2-基)-2'-羟基-5'-乙基苯基]甲苯酚,

6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-异丁烯酰基羟乙基-2-[3'-(2H-苯并三唑-2-基)-2'-羟基-5'-正丙基苯基]甲苯酚,

6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-异丁烯酰基羟乙基-2-[3'-(2H-苯并三唑-2-基)-2'-羟基-5'-异丙基苯基]甲苯酚,

6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-异丁烯酰基羟乙基-2-[3'-(2H-苯并三唑-2-基)-2'-羟基-5'-叔丁基苯基]甲苯酚,

6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-异丁烯酰基羟乙基-2-[3'-(2H-苯并三唑-2-基)-2'-羟基-5'-叔丁基苯基]甲苯酚,

6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-异丁烯酰基羟乙基-2-[3'-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)-2'-羟基-5'-叔丁基苯基]甲苯酚,

6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-异丁烯酰基羟乙基-2-[3'-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)-2'-羟基-5'-叔丁基苯基]- $\alpha$ -甲基甲苯酚,

6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-异丁烯酰基羟乙基-2-[3'-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)-2'-羟基-5'-叔丁基苯基]- $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基甲苯酚,

6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-异丁烯酰基羟丙基-2-[3'-(2H-苯并三唑-2-基)-2'-羟基-5'-叔丁基苯基]甲苯酚,

6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-异丁烯酰基羟丙基-2-[3'-(2H-苯并三唑-2-基)-2'-羟基-5'-叔丁基苯基]- $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基甲苯酚,

6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-异丁烯酰基羟丙基-2-[3'-(2H-苯并三唑-2-基)-2'-羟基-5'-叔丁基苯基]甲苯酚,

6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-丙烯酰基羟丙基-2-[3'-(2H-苯并三唑-2-基)-2'-羟基-5'-叔丁基苯基]甲苯酚,

6-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)-4-异丁烯酰基羟丙基-2-[3'-(2H-苯并三唑-2-基)-2'-羟基-5'-叔丁基苯基]甲苯酚,

6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-异丁烯酰基羟丙基-2-[3'-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)-2'-羟基-5'-叔丁基苯基]甲苯酚,

6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-异丁烯酰基羟乙基-2-[3'-(2H-苯并三唑-2-基)-2'-羟基-5'-正戊基苯基]甲苯酚,

6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-异丁烯酰基羟乙基-2-[3'-(2H-苯并三唑-2-基)-2'-羟基-5'-仲戊基苯基]甲苯酚,

6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-异丁烯酰基羟乙基-2-[3'-(2H-苯并三唑-2-基)-2'-羟基-5'-叔戊基苯基]甲苯酚,

6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-异丁烯酰基羟乙基-2-[3'-(2H-苯并三唑-2-基)-2'-羟基-5'-异戊基苯基]甲苯酚,

6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-异丁烯酰基羟乙基-2-[3'-(2H-苯并三唑-2-基)-2'-羟基-5'-仲异戊基苯基]甲苯酚,

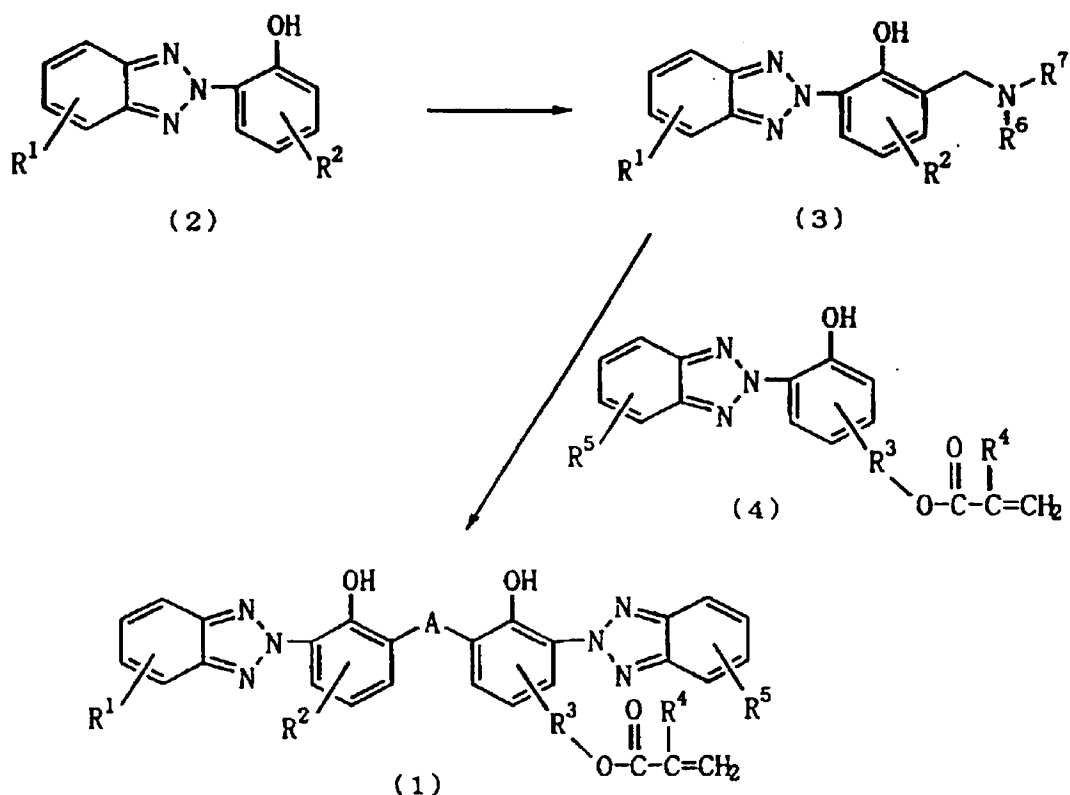
6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-异丁烯酰基羟乙基-2-[3'-(2H-苯并三唑-2-基)-2'-羟基-5'-正辛基苯基]甲苯酚,

6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-异丁烯酰基羟乙基-2-[3'-(2H-苯并三唑-2-基)-2'-羟基-5'-叔辛基苯基]甲苯酚.

本发明的2,2'-双(6-苯并三唑基苯酚)化合物分子由于吸光系数大,紫外线吸收性能良好,蒸气压极低,且热稳定性高,尤其包括需要在高温所成形的工程塑料,对于各种树脂作为添加型紫外线吸收剂是极有效的.

本发明的化合物,可按照下述的反应式1,反应式2所示的方法,能够制备.

# 反应式1



式中A、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 及 $R^5$ 与上述相同。 $R^6$ 及 $R^7$ 表示相同或不同的氢原子或 $C_1-C_8$ 的烷基。另外， $R^6$ 或 $R^7$ 也可以相互结合形成环。

按照反应式1，以通式(1)所表示的本发明的化合物可通过使用通式(2)所表示的2-苯并三唑基苯酚化合物，在溶剂中与胺化合物及甲醛衍生物反应，一旦成为用通式(3)所表示的曼尼希碱，接着将它与用通式(4)所表示的化合物进行反应制备。

用上述通式(3)所表示的曼尼希碱化合物可通过在溶剂中使用上述通式(2)所表示的2-苯并三唑基苯酚化合物分别在1—3当量的胺化合物及甲醛衍生物存在下反应1—30小时制备。

作为上述反应式中所使用的胺化合物理想的可使用例如甲基胺、乙基胺、丙基胺、丁基胺、戊基胺、己基胺等一元胺、二甲基胺、二乙基胺、二-正丙基胺、二异丙基胺、二-正丁基胺、二-叔丁基胺、二异丁基

胺、二戊基胺、二己基胺、乙基甲基胺、甲基-异丙基胺、乙基-异丙基胺等二元胺、吗啉、哌啶、吡咯烷等环状胺。

作为上述反应中所使用的甲醛衍生物，例如为甲醛及其水溶液、多聚甲醛等直链低聚物、三聚甲醛、四聚甲醛等环状低聚物是理想的。

另外，作为上述反应所用的溶剂可列举如甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇等醇等，石油醚、己烷、庚烷等脂肪族烃类、苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃类，二乙醚、二丁醚、四氢呋喃、二噁烷等醚类，醋酸乙酯、醋酸丙酯、醋酸丁酯等酯类。这些化合物可以一种单独使用或者二种以上混合使用。对溶剂的使用量没有特别的限定，依照容易搅拌、反应温度、基质和溶解度可在很宽范围内选择，但是对于通常用通式(2)所表示的2-苯并三唑基苯酚溶剂量为50-500重量%是理想的。

作为上述反应的反应温度通常在20-200℃，理想的为30-150℃范围，可依溶剂的种类适当地选择。

上述通式(3)所表示的曼尼希碱化合物与上述通式(4)所表示的2-苯并三唑基苯酚化合物的反应在碱催化剂存在下于适当的溶剂中进行。

作为在该反应中所用的碱催化剂，例如甲醇钠、乙醇钠、正丙醇钠、异丙醇钠等碱金属醇盐，氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾等无机盐是理想的，这些化合物中可使用一种也可使用二种以上混合物。碱催化剂的使用量虽没有特别的限定，但是对于用通式(3)所表示的曼尼希碱化合物使用0.01-10重量%的程度是理想的。

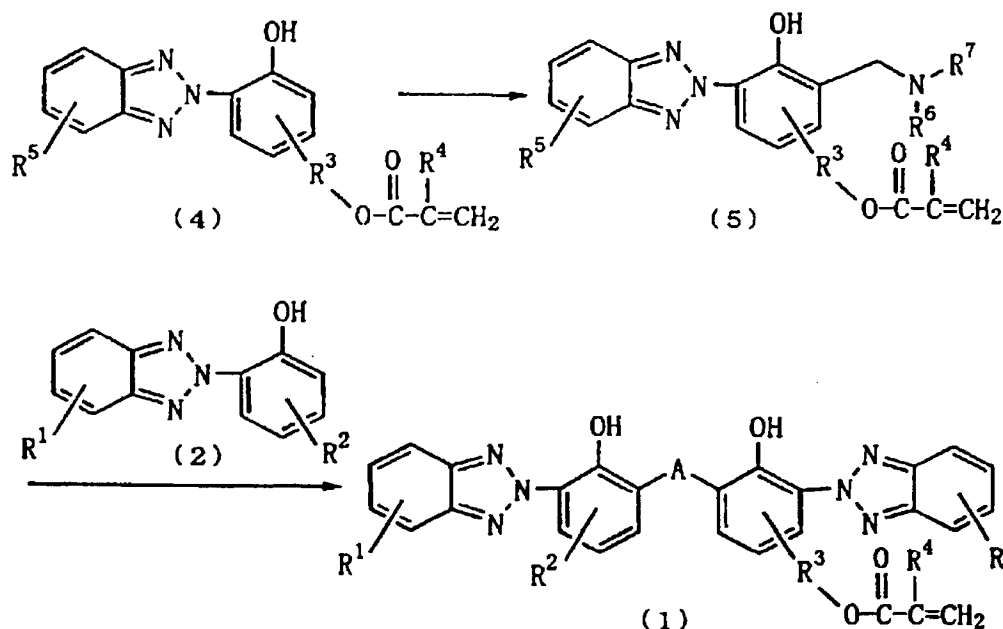
在上述反应中，作为溶剂中列举如甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇等醇类，石油醚、己烷、庚烷等脂肪族烃类，苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃类，二乙醚、二丁醚、四氢呋喃、二噁烷等醚类、醋酸乙酯、醋酸丙酯、醋酸丁酯等酯类。这些化合物可以一种单独使用，或者根据反应目的也可以二种以上混合使用。另外，对上述对溶剂的使用量没有特别的限定，依照容易搅拌、反应温度、基质的溶解度可进行选择，但是通常对于用通式(3)所表示的曼尼希碱化合物溶剂量为50-500重量%是理想的。

上述通式(3)的曼尼希碱化合物与上述通式(4)的2-苯并三唑基苯

酚化合物的使用比例虽然没有特别的限定，但是，通常前者每1摩尔可使用后者为0.5—2摩尔程度即可。

上述反应的反应温度通常在20—200℃，理想的为30—150℃范围，根据溶剂的种类适当地选择，一般反应进行1—100小时完成反应。

## 反应式2



式中：A、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 及 $R^7$ 与上述相同。 $R^8$ 表示 $C_1$ — $C_6$ 的直链或支链状的羟（基）烷基。

按照反应式2，以通式（1）所表示的本发明的化合物可通过将通式（4）所表示的2-苯并三唑基苯酚在溶剂中与胺化合物及甲醛衍生物反应，一旦成为用通式（5）所表示的曼尼希碱，接着使其与用通式（2）所表示的2-苯并三唑基苯酚化合物反应可以容易的制备。

使由通式（4）所表示的2-苯并三唑基苯酚化合物在溶剂中与胺化合物及甲醛衍生物反应变为用通式（5）所表示的曼尼希碱化合物的反应，是在与上述使由通式（2）所表示的2-苯并三唑基苯酚化合物和胺化合物及甲醛衍生物反应变为用通式（3）所表示的曼尼希碱化合物的反应在同样的条件下进行的。

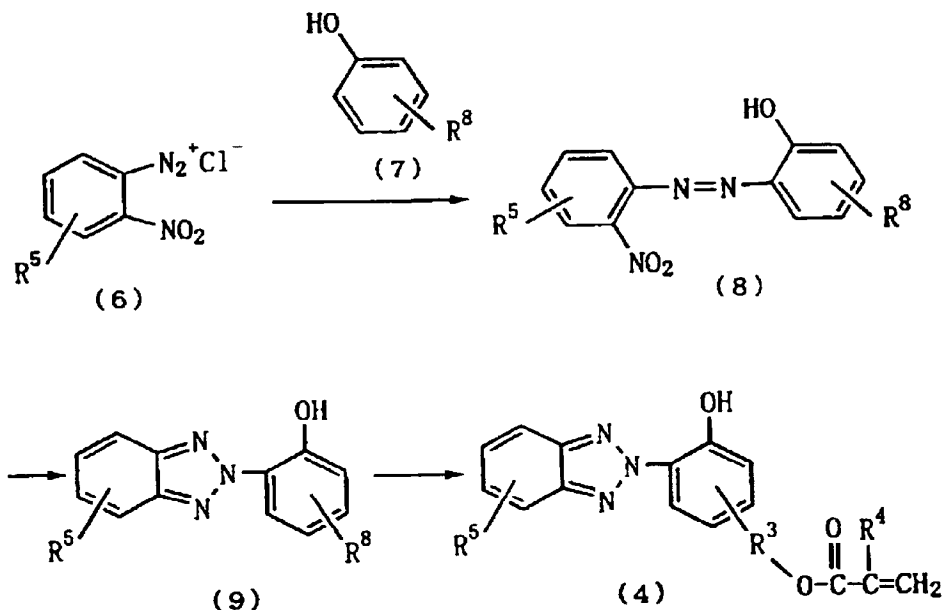
用通式（5）所表示的曼尼希碱化合物和用通式（2）所表示的2-苯并

三唑基苯酚化合物的反应式，是在与上述用通式(3)的曼尼希碱化合物和用通式(4)的2-苯并三唑基苯酚化合物的反应在同样的反应条件下进行的。

在上述反应1中，作为反应初始原料所用的由通式(2)所表示的2-苯并三唑基苯酚化合物为容易得到的已知化合物。

另外，在反应式1中，作为反应初始原料所用的由通式(4)所表示的2-苯并三唑基苯酚化合物，按照特开昭60-38411号公报所述的方法(下述反应式3)是容易制备的。

### 反应式3



式中： $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 及 $\text{R}^6$ 与上述相同。

按照反应式3，用使已知的0-硝基苯胺化合物与亚硝酸钠反应所制的由通式(6)所表示的重氮盐与由通式(7)所表示的已知的羟烷基苯酚在碱性条件下进行偶氮连接，一旦变成由通式(8)所表示的2-[(2-硝基苯酚)偶氮]羟烷基苯酚化合物，然后通过碱性条件下还原该化合物变成由通式(9)所表示的羟烷基-2-苯并三唑基苯酚，最后，通过在丙烯酸或者异丁烯酸中酯化该化合物，可制备由通式(4)所表示的2-苯并三唑基苯酚化合物。

用上述反应式1、反应式2及反应式3所得到的目的化合物按照通常的离

析精制方法从反应混合物中可以容易地被离析精制。

本发明的由通式(1) 2, 2' - 双(6-苯并三唑基苯酚)化合物可用作紫外线吸收剂。

由本发明的通式(1) 2, 2' - 双(6-苯并三唑基苯酚)化合物构成的紫外线吸收剂根据需要可以与其他的添加剂, 例如光稳定剂、抗氧化剂、增塑剂、阻燃剂、防静电剂、填料、颜料、着色剂等合用。

本发明的通式(1)的2, 2' - 双(6-苯并三唑基苯酚)化合物在聚合物的制备过程的任意阶段可使之含在聚合物中, 并且按常规方法可使之含在聚合物的成形前或成形中。

本发明的化合物(1)虽然能单独溶解在所需要的聚合物中, 但是将本发明化合物(1)与可能共聚的单体共聚合导入到聚合物的侧链中是理想的。这样, 本发明化合物(1)作为共聚成分被构成, 通过溶解析出和蒸馏能得到以任意聚合组成和任意分子量的具有紫外线吸收能力的高度耐风化性的共聚物。

可能共聚的单体, 如为与本发明化合物(1)能聚合的化合物则没有特别限定, 可列举如苯乙烯、甲基苯乙烯、丙烯酸酯、异丁烯酸酯、丙烯酰胺、丙烯腈、异丁烯腈、醋酸乙烯、偏氯乙烯、氯乙烯、乙烯、丙烯、丁二烯、异丁烯、辛烯、癸烯、十二烯等乙烯基系单体。作为丙烯酸酯, 具体地说可列举丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯等。另外, 作为异丁烯酸酯具体地可列举异丁烯酸甲酯、异丁烯酸乙酯、异丁烯酸丙酯、异丁烯酸丁酯等。这些共聚单体可单独使用也可二种以上混合使用。

本发明的化合物(1)可将其单独聚合成为均聚物。

对于制备上述均聚物及其聚物的聚合方法可广泛适用于能得到所希望聚合物方法的过去已知的各种方法, 可列举如通过本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合及电子束聚合等方法的自由基聚合, 及阳离子聚合、阳离子聚合等离子聚合。

本发明的化合物(1)通过与可能接枝聚合的聚合物的高分子反应能成为紫外线吸收性接枝聚合物。作为可能与本发明化合物(1)接枝聚合的共聚物的例如聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物等聚烯烃是理想的。

与本发明的化合物(1)可能接枝的聚合物的接枝聚合按已知的方法可以实施。例如在偶氮二异丁腈等偶氮系自由基发生剂或二-叔丁基过氧化物、叔丁基氢氧化物、丁酮过氧化物等过氧化物类的存在下可以使本发明化合物(1)与上述聚合物反应。所用的反应器若能得到所希望的接枝聚合物则无特别的限定,即可用通用的玻璃乃至金属容器,也可用挤压机或混练成形机。或者在含有本发明化合物(1)和聚合物的混合物中通过电子束、 $\gamma$ 射线等高能射线的照射,也可能成为所希望的接枝聚合物。

使本发明化合物(1)与可能共聚合的共聚体进行共聚合所得到的共聚物或接枝聚合物可以直接形成薄膜、涂料、纤维、成形品等耐风化性聚合物、或者作为添加型紫外线吸剂可添加到其他聚合物中。

在将本发明化合物(1)与可能共聚合的共聚单体共聚所得到的共聚物作为耐风化性聚合物直接形成薄膜、涂料、纤维、成形品等时,本发明化合物(1)的含有量范围为0.01—30重量%,重量平均分子值通常为2000—1000000,理想为5000—500000。当本发明化合物(1)的含有量不足0.01重量%时,恐怕聚合物的耐风化性不足,但是相反当超过30重量%时,恐怕有损于聚合物的机械性能。

本发明化合物(1)虽然也可单独聚合成为均聚物,但是,作为直接使用的材料其物性不够好,并且作为向其他聚合物添加型的紫外线吸收剂所使用时其相溶性不够好。因此,通常将本发明化合物(1)与可能共聚合的单体共聚合所得到的共聚物作添加型紫外线吸收剂使用时,本发明化合物(1)的含有量范围为0.05—70重量%,重量平均分子值通常为2000—1000000,理想为5000—500000。当本发明化合物(1)的含有量不足0.05重量%时,恐怕聚合物的耐风化性不足,相反当超过70重量%时,恐怕有损于聚合物的相溶性。

另外,在将本发明化合物(1)与可能共聚合的单体共聚所得到的共聚物添加到与该该聚合物相溶的聚合物组合物中所使用时,在添加相溶后的聚合物组合物中本发明化合物(1)总共含有量范围为在0.01—30重量%使用是理想的。

本发明的聚合物及含有该聚合物的聚合物组合物根据需要可以与其他添加剂,例如光稳定剂、抗氧化剂、增塑剂、阻燃剂、防静电剂、填



料、颜料、着色剂等合用。

本发明的聚合物及含有该聚合物的聚合物组合物由于具有优良的紫外线吸收能力在谋求高耐风化性的用途中尤其能发挥其性能。

本发明的聚合物及含有含有该聚合物的聚合物组合物可以与通常的聚合物同样成型，因此，可利用已知的成型方法，例如注射成型、剂压成型、滚辊成型、双轴式离心滚辊成型、冲压成型、熔融纺丝等成型，可在适当的溶剂或水体系中进行溶解、分散或乳化作为涂料使用，也可以除去溶剂将粉末添加到涂料中使用。

由本发明的聚合物及含有该聚合物的聚合物组合物所得到的成型物由于具有高度的耐风化性，因此，用于在紫外线或太阳光直接照晒下，例如在建材、汽车或信号机机灯罩、汽车棚、隔音墙、由聚酯、聚碳酸酯或氯乙烯树脂构成的工农业用薄膜或薄板、汽车或外墙用的耐风化涂料、玻璃及树脂薄膜或者树脂薄板的涂层、耐风化性纤维等中特别能发挥性能。

配合或涂布本发明的聚合物及含有该聚合物的聚合物组合物所得到的包装材、容器、纤维、薄膜、薄板等成型物紫外线吸收能力方面优越，通过遮挡紫外线，可适用于在需要保护目的物或眼睛等用途方面使用。

下面通过合成例、比较例及试验例对本发明给予具体的说明。在下面所用的“份”及“%”分别表示“重量份”及“重量%”。

#### 合成例1

将2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)-2H-苯并三唑22.5g(0.1摩尔)、80%多聚甲醛5.2g及二乙基胺11.0g(0.15摩尔)溶解在正丁醇25ml中，在105℃加热回流24小时，反应完成后，在减压下回收溶剂及残留原料，得到目的的产物2-(3'-N,N-二乙基胺基甲基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-2H-苯并三唑褐色油31.3g(收率96.9%，纯度96.0%)。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.09 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.65 (q, 4H, N-CH<sub>2</sub>), 3.85 (s, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-N), 6.97 (s, 1H, Ar-H), 7.41 (m, 2H, Ar-H), 7.55 (s, 1H, Ar-H), 7.79 (m, 2H, Ar-H)

### 合成例2

将在合成例1所合成的粗2-(3'-N,N-二乙基胺基甲基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-2H-苯并三唑10.0g(30.9毫摩尔)及2-(2'-羟基-5'-异丁烯酰羟乙基苯基)-2H-苯并三唑10.0g(30.9毫摩尔)溶解在二甲苯64ml中,加28%甲醇钠·甲醇溶液1.5ml后,在氮气流下回流10小时。反应完成后,将反应混合物冷却到室温。过滤这时所析出的黄色结晶后,在氯仿中再结晶,得到6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-异丁烯酰羟乙基-2-[3'-(2H-苯并三唑-2-基)-2'-羟基-5'-甲基苯基]甲苯酚(以简称“RUVA-1”)白色结晶12.4g(收率70.7%,纯度98.6%)。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.86 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.35 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.99 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.26 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.37 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 5.45 (t, 1H, 乙烯基), 6.04 (s, 1H, 乙烯基), 7.13 (d, 1H, Ar-H), 7.20 (d, 1H, Ar-H), 7.48 (m, 4H, Ar-H), 7.93 (m, 4H, Ar-H), 8.11 (d, 1H, Ar-H), 8.21 (d, 1H, Ar-H), 11.48 (s, 1H, Ar-OH), 11.61 (s, 1H, Ar-OH)

### 合成例3

将在合成例1所合成的粗2-(3'-N,N-二乙基胺基甲基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-2H-苯并三唑10.0g(30.9毫摩尔)及5-氯-2-(2'-羟基-5'-异丁烯酰羟乙基苯基)-2H-苯并三唑11.1g(31.0毫摩尔)溶解在二甲苯64ml中,加28%甲醇钠·甲醇溶液1.5ml后,在氮气流下回流10小时。反应完成后,将反应混合物冷却到室温。过滤这时所析出的黄色结晶后,用氯仿再结晶,得到6-(4-氯-2H-苯并三唑-2-基)-4-异丁烯酰羟乙基-2-[3'-(2H-苯并三唑-2-基)-2'-羟基-5'-甲基苯基]甲苯酚(以简称“RUVA-2”)白色结晶13.1g(收率70.3%,纯度98.8%)。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.86 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.35 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.99 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.26 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.37 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 5.45 (t, 1H, 乙烯基), 6.04 (s, 1H, 乙烯基), 7.19 (d, 1H, Ar-H), 7.23 (d, 1H, Ar-H), 7.46 (m, 3H, Ar-H), 7.88 (d d, 1H,

Ar-H), 7.94 (m, 3H, Ar-H), 8.06 (d, 1H, Ar-H), 8.18 (d, 1H, Ar-H), 11.47 (s, 1H, Ar-OH), 11.60 (s, 1H, Ar-OH)

#### 合成例4

将在合成例1所合成的粗2-(3'-N,N-二乙基胺基甲基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-2H-苯并三唑10.0g (30.9毫摩尔)及2-(2'-羟基-5'-异丁烯酰羟丙基苯基)-2H-苯并三唑10.5g (31.1毫摩尔)溶解在二甲苯64ml中,加28%甲醇钠·甲醇溶液1.5ml后,在氮气流下,回流10小时。反应完成后,将反应混合物冷却到室温。过滤这时所析出的黄色结晶后,在氯仿中再结晶,得到6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-异丁烯酰基羟丙基-2-[3'-(2H-苯并三唑-2-基)-2'-羟基-5'-甲基苯基]甲苯酚(以简称“RUVA-3”)白色结晶12.8g (收率71.0%,纯度98.6%)。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ=1.86 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.05 (qu, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.82 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.05 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.27 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.30 (t, 2H, CH<sub>2</sub>O), 5.45 (t, 1H, 乙烯基), 6.04 (s, 1H, 乙烯基), 7.13 (d, 1H, Ar-H), 7.20 (d, 1H, Ar-H), 7.48 (m, 4H, Ar-H), 7.93 (m, 4H, Ar-H), 8.11 (d, 1H, Ar-H), 8.21 (d, 1H, Ar-H), 11.48 (s, 1H, Ar-OH), 11.61 (s, 1H, Ar-OH)

#### 合成例5

将在合成例1所合成的粗2-(3'-N,N-二乙基胺基甲基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-2H-苯并三唑10.0g (30.9毫摩尔)及2-(2'-羟基-5'-丙烯酰羟乙基苯基)-2H-苯并三唑9.57g (30.9毫摩尔)溶解在二甲苯64ml中,加28%甲醇钠·甲醇溶液1.5ml后,在氮气流下回流10小时。反应完成后,将反应混合物冷却到室温。过滤这时所析出的黄色结晶后,用氯仿再结晶,得到6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-丙烯酰基羟乙基-2-[3'-(2H-苯并三唑-2-基)-2'-羟基-5'-甲基苯基]甲基苯酚(以简称“RUVA-4”)白色结晶11.8g (收率69.1%,纯度99.0%)。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 2.35 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.04 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.26 (s, 3H,  $\text{CH}_2$ ), 4.42 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 5.82 (d d, 1H, 乙烯基), 6.12 (d d, 1H, 乙烯基), 6.41 (d d, 1H, 乙烯基), 7.14 (d, 1H, Ar-H), 7.21 (d, 1H, Ar-H), 7.47 (m, 4H, Ar-H), 7.92 (m, 4H, Ar-H), 8.12 (d, 1H, Ar-H), 8.20 (d, 1H, Ar-H), 11.49 (s, 1H, Ar-OH), 11.61 (s, 1H, Ar-OH)

#### 合成例6

将2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)-2H-苯并三唑45.1g (0.2摩尔)、2-(2'-羟基-5'-异丁烯酰羟乙基苯基)-2H-苯并三唑64.7g (0.2摩尔)、丙酮11.6g (0.2摩尔)及浓盐酸12ml在氮气流下于40℃搅拌5小时。通过硅胶柱层析法由反应混合物得到6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-异丁烯酰羟乙基-2-[3'-(2H-苯并三唑-2-基)-2'-羟基-5'-甲基苯基]- $\alpha, \alpha$ -二甲基甲苯酚(以简称“RUVA-5”)白色结晶22.1g (收率18.8%, 纯度99.0%)。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 1.68 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.85 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.35 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.98 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.37 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 5.45 (t, 1H, 乙烯基), 6.04 (s, 1H, 乙烯基), 7.11 (d, 1H, Ar-H), 7.18 (d, 1H, Ar-H), 7.48 (m, 4H, Ar-H), 7.93 (m, 4H, Ar-H), 8.09 (d, 1H, Ar-H), 8.19 (d, 1H, Ar-H), 11.47 (s, 1H, Ar-OH), 11.60 (s, 1H, Ar-OH)

#### 合成例7

在带有冷却器、氮气导入管、温度计、滴液漏斗及搅拌器的玻璃烧瓶中, 将由合成例2所得到的RUVA-1 30g、异丁烯酸甲酯70g及偶氮二异丁腈2.8g构成的混合物逐渐地滴到加热到120℃的二甲基甲酰胺100g中后, 再在同温度保持4小时。将所得的反应液投入到大量过剩的甲醇中, 过滤得到所析出的固体, 在40℃真空干燥15小时后, 得到微黄色粉状聚合物98g。该聚合物由以标准聚苯乙烯为基准的GPC分析其重量平均分子量为10,200。另外, 由在 $^1\text{H-NMR}$ 分析及极大吸收波长中的吸光度, 该聚合物是RUVA-1与异丁烯酸甲酯的共聚合物, 在共聚组成中RUVA-1含30重量%。

### 合成例8

除用RUVA-2、RUVA-3、RUVA-4或RUVA-5代替RUVA-1以外，按与合成例7相同的条件得到如表1所示的RUVA-2、RUVA-3、RUVA-4或RUVA-5与异丁烯酸甲酯的共聚合物。

表 1

使用RUVA	收量(g)	重量平均分子量	RUVA含量(%)
RUVA-2	96	10, 100	30
RUVA-3	97	10, 400	30
RUVA-4	98	10, 200	31
RUVA-5	97	10, 300	30

### 合成例9

在带有冷却器、氮气导入管、温度计、滴液漏斗及搅拌器的玻璃烧瓶中，加入按合成例2所得到的RUVA-1 75g、异丁烯酸甲酯125g、丙烯酸2-乙基己酯50g、丙烯酸5.0g、三丙烯胺0.5g、含水隆RN-50（第一工业制药（株）制共聚性乳化剂）10g及水400g，在70℃边通入氮气边搅拌30分钟，使体系乳化。在70℃边搅拌，边将1%过硫酸铵水溶液125g在2小时内滴入。滴入后再搅拌3小时熟化，得到水溶性乳胶型高分子紫外线吸收剂790g[固体部33.5%、固体部中的紫外线吸收剂（RUVA-1）的含量28%]。

### 实施例1

将市售聚异丁烯酸甲酯70份及由合成剂7所得的聚合物30份溶解在1,1,2,2-四氯乙烷500份中，用旋转器将该溶液涂布在直径30mm的圆形石英板上。风干1小时所得的涂膜后，在60℃减压干燥12小时，在圆形石英板上调制出膜厚约为1μm的均匀薄膜。在该薄膜含有合成例2所得的RUVA-1为9%。

### 实施例2

除用由合成例8所得到的聚合物代替由合成例7所得的聚合物外，按与实施例1相同的条件，得到形成含有各种RUVA-异丁烯酸甲酯共聚合物30%的聚异丁烯酸甲酯被膜的石英板。在上述共聚合物中的各种RUVA部分

将市售聚异丁烯酸甲酯91份及2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三嗪(以下简称“比较UVA-1”)9份溶解在1,1,2,2-四氯乙烷500份,用旋转器将该溶液涂布在直径30mm的圆形石英板上。风干1小时所得膜后,在60℃减压干燥12小时,在圆形石英板上调制出含有比较UVA-1 9%的膜厚约为1μm的均匀薄膜。

将市售聚异丁烯酸甲酯91份及2-[2'-羟基-5'-(叔-丁基)苯基]苯并三唑(以下简称“比较UVA-2”)9份溶解在1,1,2,2-四氯乙烷500份中,用旋转器将该溶液涂布在直径30mm的圆形石英板上。风干1小时所得的涂膜后,在60℃减压干燥12小时,在圆形石英板上调制出含有比较UVA-1 9%的膜厚约为1μm的均匀薄膜。

将实施例1、实施例2、比较例1及比较例2所得的聚异丁烯酸甲酯被膜石英板浸渍在70℃的温水中，在每隔一定时间测定了在该被膜的340nm中的吸光度。

表 2

	含有UVA	吸光度保持率(%)	
		10小时后	40小时后
实施例1	RUVA-1	99	99
实施例2	RUVA-2	100	99
	RUVA-3	99	99
	RUVA-4	99	99
	RUVA-5	100	100
比较例1	比较UVA-1	5	0
比较例2	比较UVA-2	80	24

由表2的结果可以确认与含有添加型紫外线吸收剂的比较例1及2，因这些紫外线吸收剂的溶解析出，被膜的吸光度几乎直线性的减少，而相反，含有本发明的紫外线吸收性共聚物的聚异丁烯酸甲酯的树脂膜的紫外线吸收剂没有溶解析出、被膜的吸光度几乎保持初期同样的吸光度。

### 实施例3

在热塑性丙烯系乳胶（固体部分：41.5%）100份中混合由合成例9所合成的水溶性乳胶型高分子紫外线吸收剂30份，在厚度3mm的聚碳酸酯板及玻璃板上浇铸涂布，在室温风干后，在在60℃减压干燥12小时，在聚碳酸酯板及玻璃板上调制出含有RUVA-1 5.5%的膜厚约为25 $\mu$ m的均匀薄膜。

### 比较例3

在热塑性丙烯系乳胶（固体部分：41.5%）100份中混合比较UVA-1 2.4份，在厚度3mm的聚碳酸酯板及玻璃板上浇铸涂层，在室温风干后，在在60℃减压干燥12小时，在聚碳酸酯板及玻璃板上调制出含有RUVA-1 5.5%的膜厚约为25 $\mu$ m的均匀薄膜。

### 试验例2

通过道氏循环日晒气候色牢度仪WEL-SUN-DC（斯格试验机（株）制每120分钟降雨18分钟）对由实施例3及比较例3所得的热塑性丙烯系乳胶被膜聚碳酸酯板进行1,200小时促进耐风化性试验后，测定变黄度（ $\Delta$ YI）。其结果列于表3。

表 3

	1,200小时后的变黄度（ $\Delta$ YI）
实 施 例 3	0.3
比 较 例 3	11.4

由表3的结果可以确认，含有比较例3的添加型的紫外线吸收剂的热塑性丙烯系乳胶被膜聚碳酸酯板随耐风化性试验的时间明显迅速地变黄，而与此相反，本发明的紫外线吸收性乳胶被膜长时间稳定地吸收紫外线，基层的聚碳酸酯的黄变几乎没有产生，显示出极高的耐风化性。

### 试验例3

将实施例3及比较例3所得的热塑性丙烯系乳胶被膜玻璃板放入40℃的5W/V%碳酸钠水溶液中静置10日后，测定其变黄度(ΔYI)。其结果列于表4。

表 4

	10日静置后的变黄度(ΔYI)
实 施 例 3	0.1
比 较 例 3	10.5

由表4的结果可以确认，含有比较例3的添加型的紫外线吸收剂的热塑性丙烯系乳胶被膜玻璃板在5W/V%碳酸钠水溶液中静置10日后，明显地迅速变黄，与此相反，本发明的紫外线吸收性乳胶被膜几乎不变黄，显示出极高的耐碱性。

### 实施例4

将实施例3及比较例3所得的热塑性丙烯系乳胶被膜玻璃板放入加入铜的40℃水中静置10日后，测定其变黄度(ΔYI)。其结果列于表5。

表 5

	10日静置后的变黄度(ΔYI)
实 施 例 3	1.8
比 较 例 3	108

由表5的结果可以确认，含有比较例3的添加型的紫外线吸收剂的热塑性丙烯系乳胶被膜玻璃板放入加入铜粉的水中静置10日后，明显地迅速变黄，而与此相反，本发明的紫外线吸收性乳胶被膜几乎不变黄，显示出极高的耐金属离子性。

### 实施例4

利用条形涂布机将阿特列斯UN-3320HA(根上工业(株)制聚氨酯丙烯酸系低聚物)4.0g、季戊四醇三丙烯酸酯3.0g、二季戊四醇己基丙烯酸



酯3.0g、DaRocu R1173（千叶·外机社制，聚合引发剂）3.0g、丁酮1.0g及由合成例5所得的RUVA-4 0.3g混合调制出的固化性涂料涂布在厚度为3mm的聚碳酸酯板上成膜厚为5 $\mu$ m涂层，用70℃的热风循环干燥器干燥15分钟。然后在空气中，用高压水银灯（80w/cm）以2m/分的线速度照射，形成了UV固化涂膜。

#### 比较例4

利用条形涂布机将阿特列斯UN-3320HA（根上工业（株）制聚氨酯丙烯酸系低聚物）4.0g、季戊四醇三丙烯酸酯3.0g、二季戊四醇己基丙烯酸酯3.0g、DaRocu R1173（千叶·外机社制，聚合引发剂）0.3g、丁酮1.0g及由比较例UVA-2 0.3g混合调制出的固化性涂料按膜厚度为5 $\mu$ m涂布在厚度为3mm的聚碳酸酯板上，用70℃的热风循环干燥器干燥15分钟。然后在空气中，用高压水银灯以2m/分的线速度照射，形成了UV固化涂膜。

#### 试验例3

比较由实施例4及比较例4所得的UV固化被膜聚碳酸酯板的铅笔硬度、耐磨性、密合性及耐风化性。

（1）铅笔硬度：按JIS K-5400标准进行。

（2）耐磨性：用#0000钢丝绒按以下标准判定带伤情况。A：即使强摩擦也不带伤，或稍带伤；B：若一强摩擦则就带伤；C：带伤。

（3）密合性：在涂膜上带100个棋盘孔（1mm×1mm），密合玻璃纸带，然后垂直迅速地剥离、用下述基准判定涂膜的密合性。O：不能剥离；X：部分能剥离。

（4）耐风化性：

利用道氏循环日晒气候牢度仪WEL-SUN-DC（斯格试验机（株）制每120分钟降雨18分钟），观察进行2000小时促进耐风化性试验后的涂膜状态，同时，测定变黄度（ $\Delta$ YI）。涂膜的状态用以下基准判定。O：无变化； $\Delta$ ：在涂膜上发生裂缝、细裂纹破裂；X：涂膜完全的自然剥离。

这些结果列于表6。

表 6

	UVA	铅笔 硬度	耐摩 擦性	密着性	耐风化性(状态、 $\Delta YI$ )	
					1,000小时	2,000小时
实施例3	RUVA-4	4H	A	○	○、0.3	○、1.0
比较例3	比较UVA-2	2H	A	○	○、9.5	△、15.3

可以发现含有比较例3UVA-2的UV固化涂膜由于比较UVA-2为添加型的紫外线吸收剂，对UV固化反应有不良影响，使一些涂膜硬度降低。另外，含有该比较UVA-2的UV固化被膜聚碳酸酯板，由于随时间比较UVA-2的向外析出降低涂膜的紫外线吸收能力，所以随着耐风化性试验的时间同时显示迅速地变黄。而与此相反，本发明的反应型紫外线吸收剂由于在UV固化反应与其他UV固化性单体反应，并且以共价结合组合在涂膜中，因此，涂膜硬度高，涂膜自身的耐风化性也高。并且，可以确认含有本发明的反应型紫外线吸收剂的UV固化涂膜，由于紫外线吸收剂不向外析出，虽经过长时期仍然有效地吸收紫外线，几乎不引起基板聚碳酸酯的黄变，显示出极高的耐风化性能。

#### 实施例5

在作为合成例2合成RUVA-1的原料2-(2'-羟基-5'-异丁烯酰氧乙基苯基)-2H-苯并三唑、作为其初期原料的2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)-2H-苯并三唑(合成例1中使用)及作为已知的一般难挥发性苯并三唑系紫外线吸收剂2-[2'-羟基-3',5'-二(二甲基苯基)苯基]苯并三唑(以下简称比较UVA-3)的最大的吸收波长中的摩尔吸光系数分别为17,600、16,400及15,400，与此低的摩尔吸光系数相反，在合成例2合成了RUVA-1的摩尔吸光系数为33,400[L·摩尔<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>]是非常高的。可以确认RUVA-1比其他紫外线吸收剂的紫外线吸收能力是显著的高。这些结果列于表7。

表 7

UVA	摩尔吸光系数 [L·摩尔 <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]
2-(2'-羟基-5'-异丁烯酰氧乙基苯基) -2H-苯并三唑	17,600
2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)-2H-苯并三唑	16,400
比较UVA-3	15,400
RUVA-1	33,400